

14 APR 2003

10/530289
PCT/JP03/12850

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

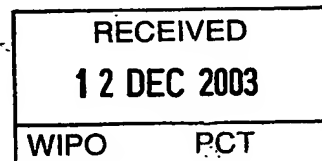
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月10日

出願番号
Application Number: 特願2003-032622
[ST. 10/C]: [JP 2003-032622]

出願人
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

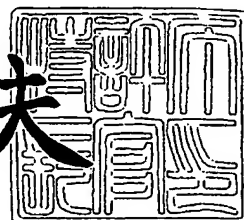


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN03-0093

【提出日】 平成15年 2月10日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B29K 71/00

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総
 合研究所内

 【氏名】 坂口 佳充

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総
 合研究所内

 【氏名】 北村 幸太

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

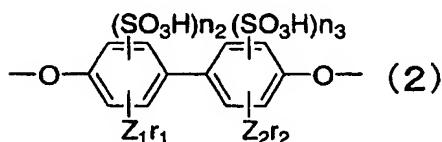
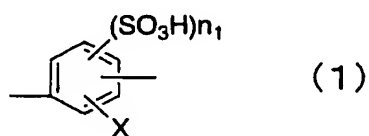
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スルホン化芳香族ポリエーテル系化合物、その複合体、およびそれらの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) とともに一般式 (2) で表される構成単位とを含有することを特徴とするスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物。

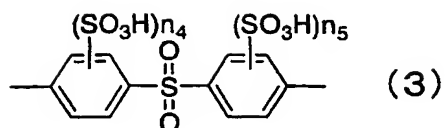
【化 1】



(式 (1)、(2) において、 n_1 、 n_2 、 n_3 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_1 、 n_2 、 n_3 は 0～2 の整数であり、 $n_2 + n_3$ は 1～4 の整数である。 X は、 $-CN$ 、 $-COOY$ 、 $-CONR_2$ よりなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の官能基であり、 Y は水素、金属原子、各種アンモニウム基を表し、 R は水素およびアルキル基から選ばれる 1 種または 2 種の基を表す。 Z_1 、 Z_2 は、炭素原子数 1～6 の低級アルキル基、炭素原子数 1～6 の低級アルコキシル基、炭素原子数 1～6 の低級カルボキシル基、炭素原子数 1～6 の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、よりなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の官能基であり、 r_1 、 r_2 は芳香環あたりの Z_1 、 Z_2 の結合数を表し、 r_1 、 r_2 は 0～4 の整数であり、 $n_2 + r_1 \leq 4$ 、 $n_3 + r_2 \leq 4$ である。)

【請求項 2】 一般式 (3) で表される構成単位をさらに含有することを特徴とする請求項 1 に記載の化合物

【化2】



(式(3)において、 n_4 、 n_5 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_4 、 n_5 は0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は1～4の整数である。)

【請求項3】 スルホン酸基含有量が、0.2～6.0 meq/gの範囲にあることを特徴とする請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

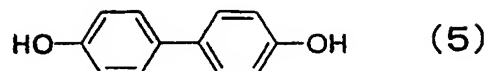
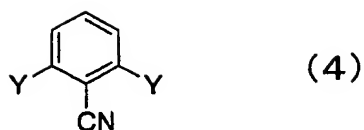
【請求項6】 請求項5に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【請求項7】 請求項6に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【請求項8】 請求項1乃至4のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。

【請求項9】 一般式(4)とともに一般式(5)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合するとともに、得られたポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の芳香族ポリエーテル系化合物の製造方法。

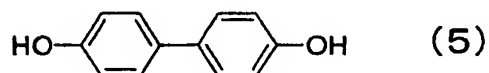
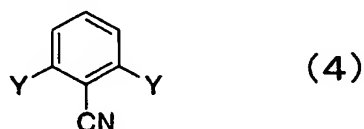
【化3】



(式(4)において、Yは塩素またはフッ素を示す。)

【請求項10】 一般式(4)とともに一般式(5)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合し、得られたポリマーからフィルムを作製した後に、スルホン化反応を施すことを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【化4】



(式(4)において、Yは塩素またはフッ素を示す。)

【請求項11】 請求項1乃至4のいずれかに記載の化合物と、溶剤とを含む溶液を、キャスト厚が10～1000 μmの範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質膜として有用なスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、ナフィオン膜を用いて100℃を越える条件で運転しようとする、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおこり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるものが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】

このような欠点を克服するため、非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、ポリアリーレンエーテルケトン類やポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリエーテル系化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリールエーテルスルホンをスルホン化したもの（例えば、非特許文献1参照。）、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの（例えば、特許文献1参照。）、等が報告されている。このなかで、4, 4'-ビフェノールをモノマーとして含むスルホン化ポリアリーレンエーテルも報告されているが（例えば、特許文献2参照）、高温高湿下でポリマーが膨潤する問題を抱えており、特にスルホン化率が高くなる組成においてその傾向が顕著となる。また、これらポリマーのスルホン化反応により芳香環上に導入されたスルホン酸基は一般に熱により脱離しやすい傾向にあり、これを改善する方法と

して電子吸引性芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリールエーテルスルホン系化合物が報告されている（例えば、特許文献3参照。）。この場合、モノマーの反応性が低いために、ポリマーを得るのに長時間の重合を必要とする問題が生じている（例えば、非特許文献2参照）。そこでは、共重合する他のモノマーとして4,4'-ビフェノールを用いることが記載されているが、ここにおいても高温高湿下でポリマーが膨潤する問題を抱えており、特にスルホン化率が高くなる組成においてその傾向が顕著となる。

【0004】**【特許文献1】**

特開平6-93114号公報（第15-17頁）

【特許文献2】

国際公開特許WO00/24796

【特許文献3】

米国特許出願公開第2002/0091225号明細書（第1-2頁）

【非特許文献1】

ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス (Journal of Membrane Science)、(オランダ) 1993年、83巻、P. 211-220

【非特許文献2】

エーシーエス・ポリマー・プレプリント (ACS Polymer Preprints)、(米国)、2000年、41(2)巻、P. 1388-1389

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入した芳香族ポリエーテル系化合物により、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、特定のフェニレン構造およびジオキシビフェニレン構造を含有する芳香族ポリエーテル系化合物にスルホン酸基を導入することにより、上記目的が達成されることを見いだすに至った。

【0007】

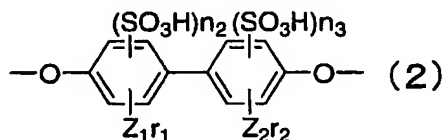
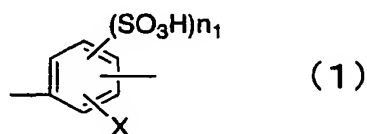
すなわち本発明は、下記(1)～(11)により達成される。

【0008】

(1) 一般式(1)とともに一般式(2)で表される構成単位とを含有することを特徴とするスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物。

【0009】

【化5】



(式(1)、(2)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_1 、 n_2 、 n_3 は0～2の整数であり、 $n_2 + n_3$ は1～4の整数である。Xは、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選ばれる1種または2種以上の官能基であり、Yは水素、金属原子、各種アンモニウム基を表し、Rは水素およびアルキル基から選ばれる1種または2種の基を表す。

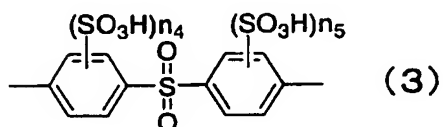
Z_1 、 Z_2 は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、よりなる群から選ばれる1種または2種以上の官能基であり、 r_1 、 r_2 は芳香環あたりの Z_1 、 Z_2 の結合数を表し、 r_1 、 r_2 は0～4の整数であり、 $n_2 + r_1 \leq 4$ 、 $n_3 + r_2 \leq 4$ である。)

【0010】

(2) 一般式(3)で表される構成単位をさらに含有することを特徴とする第1の発明に記載の化合物

【0011】

【化6】



(式(3)において、 n_4 、 n_5 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_4 、 n_5 は0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は1～4の整数である。)

【0012】

(3) スルホン酸基含有量が、0.2～6.0 meq/gの範囲にあることを特徴とする第1の発明乃至第2の発明に記載の化合物。

【0013】

(4) 第1の発明乃至第3の発明に記載の化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物。

【0014】

(5) 第1の発明乃至第4の発明に記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

【0015】

(6) 第5の発明に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【0016】

(7) 第6の発明に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【0017】

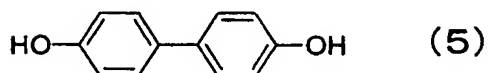
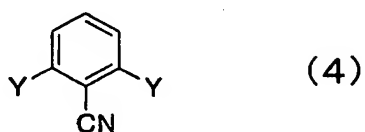
(8) 第1の発明乃至第4の発明に記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。

【0018】

(9) 一般式(4)とともに一般式(5)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合するとともに、得られたポリマーをスルホン化することを特徴とする請求項1乃至3に記載の芳香族ポリエーテル系化合物の製造方法。

【0019】

【化7】



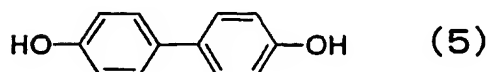
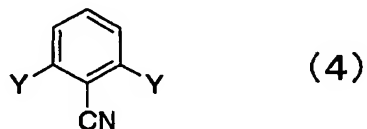
(式(4)において、Yは塩素またはフッ素を示す。)

【0020】

(10) 一般式(4)とともに一般式(5)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合し、得られたポリマーからフィルムを作製した後に、スルホン化反応を施すことを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【0021】

【化8】



(式(4)において、Yは塩素またはフッ素を示す。)

【0022】

(11) 第1の発明乃至第4の発明に記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μ mの範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする第5の発明に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

【0024】

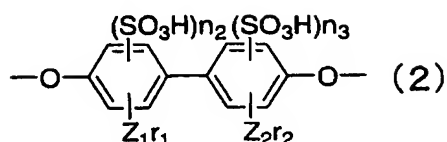
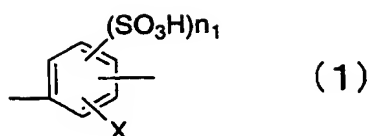
本発明は、芳香環上にスルホン酸を導入した芳香族ポリエーテル系化合物により、高温での寸法安定性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を提供するものであり、本発明のスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテル系化合物は、特に高温高湿条件下でも寸法変化や溶出することが少ない特徴を有している。すなわち、特定のフェニレン構造およびビフェニレン構造を含有する芳香族ポリエーテル系化合物にスルホン酸基を導入することにより、上記目的を達成したものである。一般に、スルホン酸基を導入した芳香族ポリエーテル化合物はイオン伝導性を発現するために多くのスルホン酸基を導入する必要があるが、スルホン酸基の導入はイオン伝導性を高めると同時にポリマーの膨潤性も増加し、燃料電池として高温条件での運転を行うには問題が生じていた。本発明は、芳香族ポリエーテル系ポリマー中に特定構造を有するユニットを導入することにより、高いイオン伝導性を発現するためにスルホン酸基導入率を高めても膨潤性を抑制することができ、特に高温でもその寸法安定性が良好に保たれる特徴を見いだしたものである。しかも、加工性においても良好な特性を示すものであった。

【0025】

すなわち、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物は、下記一般式(1)とともに一般式(2)で表される構成単位とを含有することを特徴とするスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物である。

【0026】

【化9】



【0027】

ここで、式(1)、(2)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_1 、 n_2 、 n_3 は0～2の整数であり、 $n_2 + n_3$ は1～4の整数である。すなわち、式(1)で表される構成単位には2個以内でスルホン酸基が導入されていても良い。一方、式(2)で表される構成単位には少なくとも1個のスルホン酸基が導入されている必要があり、さらに芳香環1環あたりのスルホン酸基の導入数は2個以内である必要がある。式(1)および式(2)で表される構成単位のいずれにもスルホン酸基が導入されていない場合、十分なイオン伝導性を示す重合体を得ることができない。また、芳香環1環あたり3個以上のスルホン酸基を導入した場合には、高温時における水による膨潤などの耐水性の低下という問題が生じることになる。式(1)で表される構成単位において、Xは、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOY}$ 、 $-\text{CONR}_2$ よりなる群から選ばれる1種または2種以上の官能基であり、Yは水素、金属原子、各種アンモニウム基を表し、Rは水素およびアルキル基から選ばれる1種または2種の基を表す。すなわち、式(1)で表される構成単位には、スルホン酸基以外に、シアノ基、カルボキシ基、アミド基や、それらの誘導体が結合していても良い。このうち、少なくとも一部にシアノ基が含まれている場合が好ましい。また、それぞれの結合位置は特に限定されることはないが、フェニレン基としては、パラフェニレン基または、メタフェニレン基が好ましい。さらに、式(1)で表される構成単位としては、1-シアノ-2, 6-フェニレン基が得に好ましい。また、式(2)で

表される構成単位において、 Z_1 , Z_2 は、炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、よりなる群から選ばれる1種または二種以上の官能基であり、 r_1 , r_2 は芳香環あたりの Z_1 , Z_2 の結合数を表し、 r_1 , r_2 は0～4の整数であり、 $n_2 + r_1 \leq 4$, $n_3 + r_2 \leq 4$ である。すなわち、式(2)で表される構成単位には、スルホン酸基以外に炭素原子数1～6の低級アルキル基、炭素原子数1～6の低級アルコキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボキシル基、炭素原子数1～6の低級カルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、よりなる群から選ばれる1種以上の官能基が付加されていても良い。本発明のスルホン化芳香族ポリエーテルにおいては、上記式(1)および式(2)で表される構成単位の合計が、モノマー構成単位を基本とする他の構成単位を含めた総合計のうち、20モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることが特に好ましい。本発明においては、スルホン化芳香族ポリエーテル系化合物中に存在するジオキシビフェニレン構造の少なくとも一部にスルホン酸基が導入されていることが必要である。このため、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテルにおいては、上述式(2)における $n_2 = n_3 = 0$ の構成単位が併存していてもかまわない。この時は、上述式(1)および(2)で表される構成単位とスルホン酸基が存在しない式(2)で表される構成単位の合計は、モノマー構成単位を基本とする他の構成単位を含めた総合計のうち、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることが特に好ましい。

【0028】

ここで芳香族ポリエーテル系高分子とは、主として芳香環から構成される高分子において、芳香環ユニットが連結する様式としてエーテル結合が含まれているものをいう。エーテル結合以外に、直接結合、ケトン、スルホン、スルフィド、各種アルキレン、イミド、アミド、エステル、ウレタン等、芳香族系ポリマーの形成に一般的に使用される結合様式が存在していても良い。エーテル結合は主構成成分の繰り返し単位あたり1個以上あることが好ましい。芳香環は炭化水素系芳香環だけでなく、ヘテロ環などを含んでいても良い。また、芳香環ユニットと

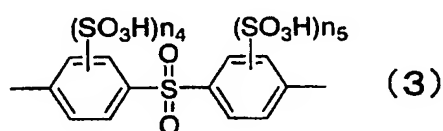
共に一部脂肪族系ユニットがポリマーを構成していてもかまわない。芳香族ユニットは、アルキル基、アルコキシ基、芳香族基、アリロキシ基等の炭化水素系基、ハロゲン基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、カルボキシル基、ホスホン酸基、水酸基等、任意の置換基を有していても良い。

【0029】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物は、上記の式(1)および式(2)で表される構成単位を含有すると共に、下記の一般式(3)で表される構成単位を含有している場合が好ましい。

【0030】

【化10】



【0031】

ここで、 n_4 、 n_5 は芳香環あたりのスルホン酸基の結合数を表し、 n_4 、 n_5 は0～2の整数であり、 $n_4 + n_5$ は1～4の整数である。すなわち、式(3)で表される構成単位には、少なくとも1個のスルホン酸基が導入されている場合が好ましく、さらに芳香環1環あたりのスルホン酸基の導入数は2個以内であることが好ましい。これは、スルホン酸基が増入されていない場合には、十分なイオン伝導性を発現するには不利になるためであり、また芳香環あたり3個以上のスルホン酸基が導入されると、高温時における水による膨潤などのために耐水性が低下する問題を生じやすくなるためである。本発明のスルホン化芳香族ポリエーテルにおいて、式(1)および式(2)で表される構成単位と共に、式(3)で表される構成単位を含む場合には、これらの構成単位の合計数がモノマー単位を基本とする他の構成単位を含めた総合計のうち、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることが特に好ましい。本発明においては、スルホン化芳香族ポリエーテル系化合物中に存在するジオキシビフェニレン構造の少なくとも一部にスルホン酸基が導入されていることが必要である。このため、

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテルにおいては、上述式(2)における $n_2 = n_3 = 0$ の構成単位が併存していてもかまわない。この時は、上述式(1)、(2) および式(3) で表される構成単位とスルホン酸基が存在しない式(2) で表される構成単位の合計は、モノマー構成単位を基本とする他の構成単位を含めた総合計のうち、40モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることが特に好ましい。

【0032】

本発明の芳香族ポリエーテル系化合物におけるスルホン酸基は、プロトンをともなう酸型で存在する他、金属塩、アミン系塩等、各種の塩として存在しても良い。導入するスルホン酸基量は、イオン伝導性高分子膜として使用する場合には $0.2 \sim 6.0 \text{ meq/g}$ の範囲で導入されていることが好ましい。 0.2 meq/g よりも少ない場合は、十分なイオン伝導性が発現しなくなる。 6.0 meq/g より多くなると、耐水性が低下する傾向となる。このうち、 $1.0 \sim 3.0 \text{ meq/g}$ の範囲にあることが好ましく、 $1.5 \sim 2.3 \text{ meq/g}$ の範囲にあることが特に好ましい。

【0033】

本発明に関わる芳香族ポリエーテル系化合物は、活性化ジハロゲン化芳香族化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の芳香族求核置換反応、またはハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物の芳香族求核置換反応を利用して合成することができる。

【0034】

芳香族求核置換反応で利用できる活性化ジハロゲン化芳香族化合物の構造はとくに制限されるものではないが、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリル、等を挙げることができる。シアノフェニレン基を導入するためのモノマーとしては2, 6-ジクロロベンゾニトリルを用いることが好ましい。また、これらの活性化ジハロゲン化芳香族化合物にスルホン酸基を導入した化合物をモノマーとして用いることもできる。これらの例としては、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジ

スルホー4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホー4, 4'-ジフルオロジフェニルケトン、等を挙げることができる。これらのスルホン酸基は重合の際には、スルホン酸基が1価カチオン種との塩になっていることが好ましい。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限される訳ではない。これら活性化ジハロゲン化芳香族化合物は、単独で使用するができるが、複数のジハロゲン化芳香族化合物を併用することも可能である。芳香族ジヒドロキシ化合物としては、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。ジオキシビフェニレン基を導入するためのモノマーとしては、4, 4'-ビフェノールが好ましい。また、これらの芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸基が導入されたものをモノマーとして用いることもできる。また、ハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物としても特に制限されることはないが、4-ヒドロキシ-4'-クロロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロベンゾフェノン、4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-フルオロジフェニルスルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-クロロフェニル)スルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル)(4-フルオロフェニル)スルホン、4-(4'-ヒドロキシビフェ

ニル) (4-クロロフェニル) ケトン、4-(4'-ヒドロキシビフェニル) (4-フルオロフェニル) ケトン、等を例として挙げることができる。これらは、単独で使用するができるほか、2種以上の混合物として使用することもできる。さらに、活性化ジハロゲン化芳香族化合物と芳香族ジヒドロキシ化合物の反応においてこれらのハロゲン化芳香族ヒドロキシ化合物を共に反応させて芳香族ポリエーテル系化合物を合成しても良い。

【0035】

本発明における芳香族求核置換反応による重合は、上記モノマー混合物を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されても良い。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしうるものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。

この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水剤を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶

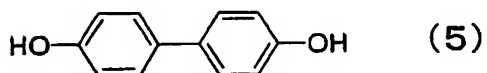
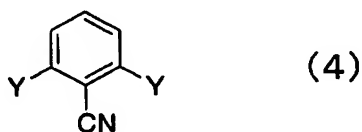
液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。

【0036】

少なくともジオキシビフェニレン構造を与えるモノマー上にスルホン酸基が導入されていないモノマーを用いて芳香族ポリエーテル系化合物を合成する際には、得られた芳香族ポリエーテル化合物に対してスルホン化反応を行うことにより本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物をえることができる。この際、モノマーとして下記一般式(4)とともに一般式(5)で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応によって重合体を得、得られたポリマーをスルホン化することが好ましい。

【0037】

【化11】



(式(4)において、Yは塩素またはフッ素を示す。)

【0038】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物は、少なくとも一般式(2)において、 n_2 、 n_3 のいずれかが0である構成単位を含有する芳香族ポリエーテル系化合物のスルホン化反応を行うことにより得ることができる。この際のスルホン化剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば、濃硫酸や発煙硫酸(例えば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998)に開示)、クロル硫酸(例えば、J. Polym. Sci., Pol

ym. Chem., 22, P. 295 (1984に開示))、無水硫酸錯体(例えば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985)等に開示)などを好適に使用することができる。また、該周知のスルホン化剤に加えて、特許第2884189号公報に記載のスルホン化剤等も使用することができる。

【0039】

ここで、本発明のスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテル系化合物を製造する際は、芳香族ポリエーテル系化合物100質量部に対して、これらのスルホン化剤は30～50, 000質量部の範囲で加えることが好ましく、50～10, 000質量部の範囲で加えればさらに好ましい。スルホン化剤の添加量が30質量部未満の場合には、スルホン化反応が十分に進行しない傾向があり、スルホン化剤の添加量が50, 000質量部を越える場合には、反応後のスルホン化剤処理に多くの労力が必要となる傾向がある。

【0040】

また、本発明のスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテル系化合物を製造するために用いられる有機溶媒としては、特に限定されるものではなく、芳香族ポリエーテル系化合物および／またはスルホン化剤を溶解し、スルホン化反応に悪影響を及ぼさないものであれば従来公知のものを使用することができる。具体例としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、などのハロゲン化脂肪族炭化水素類、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、等のハロゲン化芳香族炭化水素類、ニトロメタン、ニトロベンゼン、などのニトロ化合物、トリメチルベンゼン、トリブチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、などのアルキルベンゼン類、スルホラン、等の複素環化合物類、オクタン、デカン、シクロヘキサン、等の直鎖、分岐鎖または環状の脂肪族炭化水素類が挙げられる。

【0041】

これらの溶剤は、一種または二種以上を混合してもよく、その使用量は、芳香

族ポリエーテル系化合物およびスルホン化剤の種類によりことなり適宜選択されるが、通常はスルホン化剤100質量部に対して100～2,000質量部の範囲にあることが好ましい。溶剤の量が100質量部未満の場合には、均一なスルホン化反応を進めることが困難となる傾向があり、溶剤の量が2,000質量部を超える場合には、反応後の溶剤とスルホン化剤との分離、溶剤の回収に多くの労力が必要となる傾向がある。

【0042】

スルホン酸基導入量は必要に応じ、芳香族ポリエーテル系化合物に対して、スルホン化剤、反応温度、反応時間等のスルホン化条件を設定することによりコントロールすることができる。反応温度は-20～150℃の範囲、反応時間は0.1～100時間の範囲でスルホン化反応を行うことが好ましい。反応温度が-20℃未満では、スルホン化反応の反応速度が遅くなり、反応温度が150℃を超えると、スルホン化の制御が困難となってしまう問題がある。また、本発明のスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテル系化合物を得るためには、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下でスルホン化を行うことが好ましい。得られる重合体が酸化劣化することを防止するためである。

【0043】

また、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物、または、スルホン化反応により本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物を与えることのできる少なくともスルホン化されていないジオキシビフェニレン構造を有する本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物前駆体または該前駆体を含む組成物を、フィルム状に成形しておいた後、フィルム形状を保ちながらスルホン化反応を進めることで本発明のイオン伝導膜とすることができる。この時のスルホン化剤としては、上述の各種スルホン化剤を用いることができる。この他にも、例えば特開昭63-292920や特公表2002-543224に記載されているような気体状や霧状のスルホン化剤を用いてスルホン化することも可能である。

【0044】

また、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物の重合度は、粘度測定が可能である場合、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以

上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

【0045】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物は、単体として使用することができるが、他のポリマーとの組み合わせによる樹脂組成物として使用することもできる。これらのポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリジンなどの塩基性ポリマーとの樹脂組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせと言える、これらの塩基性ポリマー中に、さらにスルホン酸基を導入しておく、組成物の加工性がより好ましいものとなる。これら樹脂組成物として使用する場合には、本発明のスルホン酸基を含有する芳香族ポリエーテル系化合物は、樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好

ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50重量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン伝導膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいても良い。

【0046】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物およびその樹脂組成物は、押し出し、紡糸、圧延またはキャストなど任意の方法で繊維やフィルムなどの成形体とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中の化合物濃度は0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1重量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50重量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行うことができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が、有機溶媒の場合には、加熱又は減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で繊維状、フィルム状、ペレット状、プレート状、ロッド状、パイプ状、ボール状、ブロック状などの様々な形状に成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいても良いが、必要に応じて酸処理することにより

フリーのスルホン酸基に変換することもできる。また、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物およびその樹脂組成物から得られた成形物を、成形物としての形態を保持しながらさらに前述のようなスルホン化反応をさらに実施することもできる。この他、スルホン化反応により本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物とすることができる少なくともスルホン化されていないオキシビフェニレン構造を有する芳香族ポリエーテル系化合物およびその組成物から成形体を形成しておき、その成形物としての形態を保持しながらスルホン化反応を進めて本発明の成形物とすることができる。この際も、前述に例記したようなスルホン化剤を用いることができる。

【0047】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物およびその樹脂組成物からイオン伝導膜を作製することができる。イオン伝導膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してイオン伝導膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン伝導膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $50 \sim 500 \mu\text{m}$ である。溶液の厚みが $10 \mu\text{m}$ よりも薄いとイオン伝導膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、 $1000 \mu\text{m}$ よりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。本発明の

イオン伝導膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが $5 \mu\text{m}$ より薄いとイオン伝導膜の取扱が困難となり燃料電池を作製した場合に短絡等が起こる傾向にあり、 $200 \mu\text{m}$ よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。このようにして得られたイオン伝導膜は伝導膜としての形態を保持しながらさらに前述のようなスルホン化反応をさらに実施することもできる。

この他、スルホン化反応により本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物とすることができる少なくともスルホン化されていないオキシビフェニレン構造を有する芳香族ポリエーテル系化合物およびその組成物から膜を形成しておき、その膜としての形態を保持しながらスルホン化反応を進めて本発明のイオン伝導膜とすることもできる。この際も、前述に例記したようなスルホン化剤を用いることができる。イオン伝導膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいても良いが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。また、イオン伝導膜のイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。

イオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上である場合には、そのイオン伝導膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

【0048】

また、上述した本発明のイオン伝導膜またはフィルム等を電極に設置することによって、本発明のイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を得ることができる。この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布しイオン伝導膜と電極とを接着する方法またはイオン伝導膜と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物およびその樹脂組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。イオン伝導膜と電極と

の接着性が向上し、また、イオン伝導膜のイオン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

【0049】

上述したイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明のイオン伝導膜またはフィルム等は、耐熱性、加工性、イオン伝導性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。

【0050】

【実施例】

以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

溶液粘度：ポリマー粉末を0.5 g/dlの濃度でN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln[t_a/t_b]/c$ で評価した（ t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度）。

TGA：島津製作所製熱重量測定計（TGA-50）を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minで測定を行った（途中、150℃で30分保持して水分を十分除去する）。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ（ポリテトラフルオロエチレン製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2 mm）を押しあて、80℃95% RHの恒温・恒湿オープン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。

極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$

【0051】

実施例 1

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩 (略号: S-DCDPS) 15.332g(0.02917mole)、2, 6-ジクロロベンズニトリル (略号: DCBN) 6.387g(0.03813mole)、4, 4'-ビフェノール12.3468g(0.06631mole)、炭酸カルシウム10.5387g(0.07625mole)を300ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。110mlのNMPを入れて、150℃で一時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた(約6時間)。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で1時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は1.06を示した。ポリマー1gをNMP5mlに溶解し、ホットプレート上ガラス板に約200 μ m厚にキャストし、フィルム状になるまでNMPを留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、室温下で90分間濃硫酸中に浸漬した。純水で1時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥の後、本フィルムの滴定でもとめたIECは、2.43meq/gであり、イオン伝導性を測定したところ、0.36S/cmの値を示した。本フィルムの熱重量測定による3%重量減少温度(200℃での試料重量を基準にして測定)は331℃であった。本フィルムのIRスペクトルを図1に示す。

【0052】

比較例 1

実施例1で得られた濃硫酸に浸漬する前のフィルムは、希硫酸(濃硫酸6ml、水300ml)中で1時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに1時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥した。滴定でもとめたIECは、2.07meq/gであり、イオン伝導性を測定したところ、0.28S/cmであった。

【0053】

実施例 2

実施例1の重合において、DCBN9.237g(0.05370mole)、4, 4'-ビフェノール10.000g(0.05370mole)、炭酸カルシウム8.536g(0.06176mole)、NMP1

0 0 m l として、同様の反応を行った。3 時間重合したポリマー対数粘度は 2 . 7 6 であった。ポリマー 1 g を、室温下濃硫酸に 6 3 時間浸漬した。純水で 1 時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥の後、滴定でもとめた I E C は、1 . 9 0 m e q / g であった。

【 0 0 5 4 】

実施例 3

実施例 2 で得られたポリマーを用いて、実施例 1 と同様のフィルムを作製した。得られたフィルムを室温下濃硫酸に 9 0 時間浸漬した。純水で 1 時間煮沸することで酸成分を除去し、乾燥した後、滴定でもとめた I E C は、1 . 1 7 m e q / g であり、イオン伝導性を測定したところ、0 . 0 1 1 S / c m であった。

【 0 0 5 5 】

比較例 2

実施例 3 において得られた濃硫酸浸漬前のフィルムのイオン伝導性は測定限界以下であった。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物により、イオン伝導性だけでなく耐熱性、加工性に優れた、燃料電池などの高分子電解質として際立った性能を示す材料を提供することができる。これらの特性を活かして、本発明のスルホン化芳香族ポリエーテル系化合物は、各種電池電解質、表示素子、センサー、信号伝達媒体、コンデンサー、電気透析、電気分解用膜などへの使用も考えられる。

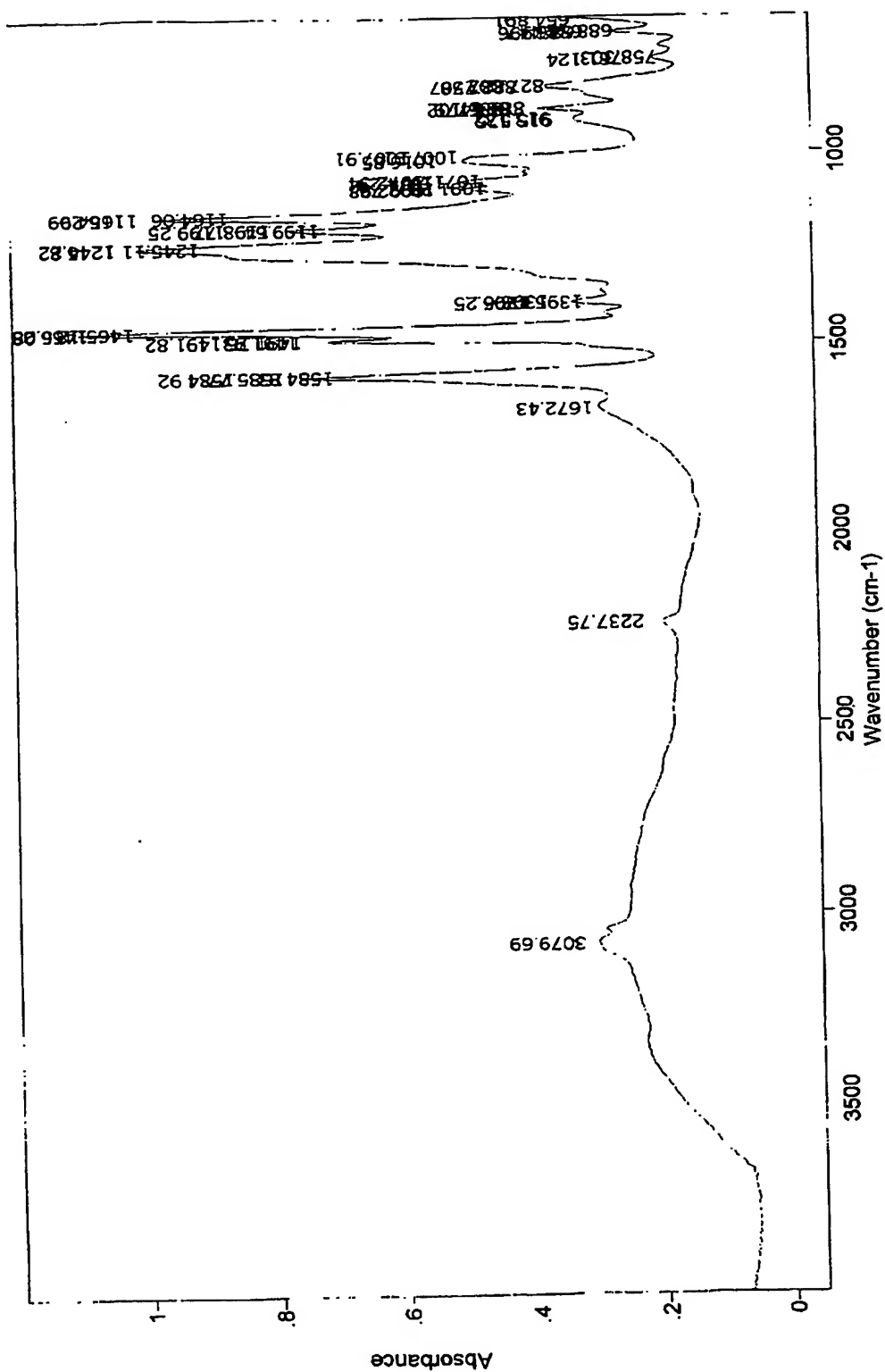
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られたスルホン化芳香族ポリエーテル系フィルムの I R スペクトル。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 本発明の目的は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入した芳香族ポリエーテル系化合物により、高温での寸法安定性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【解決手段】 特定のフェニレン構造およびビフェニレン構造を含有する芳香族ポリエーテル系化合物にスルホン酸基を導入することにより、上記目的が達成され、各種電池電解質、表示素子、センサー、信号伝達媒体、コンデンサー、電気透析、電気分解用膜などへ応用が可能となる。

【選択図】 化 1

特願 2 0 0 3 - 0 3 2 6 2 2

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

氏 名

東洋紡績株式会社